



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑩ Offenkundig  
DE 195 09 291 A 1

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 08 L 1/02  
C 08 J 3/09  
C 08 J 3/03  
C 08 K 5/32  
G 01 N 33/36  
// (C 08 K 5/32,  
5:357) D 01 F 2/02

②1 Aktenzeichen: 195 09 291.0  
②2 Anmeldetag: 15. 3. 95  
④3 Offenlegungstag: 19. 9. 96

⑦1 Anmelder:  
Akzo Nobel N.V., Arnheim/Arnhem, NL  
  
⑦4 Vertreter:  
Fett, G., Dipl.-Ing., Pat.-Ass., 46446 Emmerich

⑦2 Erfinder:  
Pitowski, Jürgen, 63897 Miltenberg, DE  
  
⑤6 Entgegenhaltungen:  
DE-OS 16 23 094  
US 53 54 624  
US 44 16 698  
US 42 46 221  
WO 92 14 871  
Derwent-Abstract 76-45496A/24 der SU 482528;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑤4 Verfahren zur Kontrolle der Konzentration einer Lösung von Cellulose in einem tertiären Amin-N-oxid und Wasser
- ⑤7 In einem Verfahren zur Kontrolle der Konzentration einer Lösung von Cellulose in einem tertiären Amin-N-oxid, Wasser und gegebenenfalls weiteren Bestandteilen wird die Lösung durch einen Meßbehälter geleitet und der Wassergehalt der fließenden Lösung photometrisch bestimmt. Die photometrisch erhaltenen Signale werden kontinuierlich registriert und ausgewertet.

DE 195 09 291 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Kontrolle der Konzentration einer Lösung von Cellulose in einem tertiären Amin-N-oxid, Wasser und gegebenenfalls weiteren Bestandteilen.

Die WO 94/28212 offenbart ein Verfahren zur Kontrolle von Konzentrationen der Bestandteile einer Lösung, die zur Herstellung von cellulosischen Produkten eingesetzt wird. Diese Lösungen bestehen im wesentlichen aus Cellulose in einem organischen Lösungsmittel, insbesondere einem wäßrigen tertiären Amin-N-oxid.

Derartige Celluloselösungen werden üblicherweise in warmem Zustand zu cellulosischen Formkörpern, wie Fasern oder Filamenten, durch entsprechende Düsen extrudiert, und nach Durchlaufen einer Luftstrecke wird die Cellulose in einem Fällbad koagulierte. Im Anschluß an die Koagulation werden die cellulosischen Formkörper durch Waschbäder geleitet und anschließend getrocknet und gegebenenfalls weiteren Nachbehandlungen unterworfen.

Damit die Lösung gut zu dem gewünschten Endprodukt in der Düse verformt werden kann, ist es notwendig, daß die Konzentration der dreiphasigen Lösung, d. h. Cellulose, tertiäres Amin-N-oxid und Wasser, in vorbestimmten Bereichen liegt. Zu Beginn des Herstellungsprozesses werden zerkleinerte Cellulose, das tertiäre Amin-N-oxid, Wasser und gegebenenfalls ein Stabilisator, wie Gallussäurepropylester, bei erhöhter Temperatur in einem Mischer miteinander vermischt. Dieses Vorgemisch wird dann unter Bedingungen erhöhter Temperatur und reduziertem Druck in einer geeigneten Vorrichtung in eine Lösung überführt. Dazu wird der Wassergehalt des Vorgemisches verringert.

Zur Kontrolle der Cellulose/Aminoxid/Wasser-Konzentration wird in der WO 94/28212 vorgeschlagen, den Brechungsindex der Lösung zu messen. Wenn der Brechungsindex der Lösung in einem vorbestimmten Bereich liegt, erhält man aus der Lösung Produkte mit guten Eigenschaften. Diese Methode hat allerdings den Nachteil, daß die Lösung vor der Messung des Brechungsindex auf eine vorgegebene Temperatur abgekühlt und auf dieser Temperatur während der Messung gehalten werden muß, da der Brechungsindex temperaturabhängig ist. Der Lösung wird in zeitlichen Abständen manuell eine Probe entnommen, die in einen Polyesterfilm eingewickelt wird und dann zur Meßstation zur Bestimmung des Brechungsindex transportiert wird, in der sie vor der Messung auf die vorgegebene Temperatur temperiert wird. Eine Online-Kontrolle der Konzentration ist daher nur möglich, wenn parallel die jeweilige Temperatur der Lösung gemessen wird und die Vorrichtung zur Messung des Brechungsindex kalibriert wird, um den Temperatureffekt zu kompensieren.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Kontrolle der Konzentration einer Lösung von Cellulose in einem tertiären Amin-N-oxid, Wasser und gegebenenfalls weiteren Bestandteilen zur Verfügung zu stellen, das einfach durchführbar ist. Insbesondere soll es die oben beschriebenen Nachteile zumindest verringern.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Kontrolle der Konzentration einer Lösung von Cellulose in einem tertiären Amin-N-oxid, Wasser und gegebenenfalls weiteren Bestandteilen gelöst, wobei die Lösung durch einen Meßbehälter geleitet wird und der Wassergehalt der fließenden Lösung photometrisch bestimmt wird, und die photometrisch erhaltenen Signale kontinuierlich

registriert und ausgewertet werden.

In vorteilhafter Weise kann die photometrische Bestimmung des Wassergehalts der Lösung in einem Durchstrahlverfahren erfolgen, insbesondere über das Absorptionsvermögen von Strahlung im infraroten Wellenlängenbereich, wobei eine Wellenlänge von 1450 nm zu bevorzugen ist.

Um Störeinflüsse, wie beispielsweise aufgrund von Meßbehälterverschmutzungen oder Alterung der Strahlungsquelle oder des Strahlungsempfängers, zu vermeiden, kann der Wassergehalt der Lösung mit einem Wechsellichtverfahren bestimmt werden. Der Wassergehalt der Lösung wird dabei über das Verhältnis von Strahlungsintensitäten bei einer Meßwellenlänge und einer Vergleichswellenlänge bestimmt.

Besonders vorteilhaft ist es, die Bestimmung des Wassergehaltes an einem Teilstrom der zuvor in an sich bekannten Vorrichtungen hergestellten Lösung durchzuführen. Dieser Teilstrom kann aus einer die Lösung zu einer Düse fördernden Leitung abzweigend werden und mit einer Pumpe zu dem Meßbehälter gefördert werden. Als Meßbehälter wird bevorzugt eine Durchflußküvette eingesetzt, die aus einem Material besteht, das durchlässig für Strahlung im infraroten Wellenlängenbereich ist.

In vorteilhafter Weise kann vor dem Meßbehälter eine Meßkapillare angeordnet werden und bei einem konstanten Volumenstrom der Lösung der Druck vor der Meßkapillare bestimmt werden. Mit dieser Maßnahme wird zum einen erreicht, daß der Meßbehälter vor zu hoher Druckbelastung geschützt wird. Zum anderen ermöglicht diese Maßnahme die gleichzeitige, kontinuierliche Kontrolle der Viskosität der Lösung. Mit dieser Methode wird die Viskosität der Lösung zwar nicht absolut bestimmt; es ist aber möglich die Konstanz der Viskosität zu prüfen, da sich Änderungen in der Viskosität bei einem vorgegebenen konstanten Volumenstrom der Lösung durch die Meßkapillare in Änderungen des Drucks äußern.

Die Erfindung wird im weiteren anhand von Figuren näher erläutert und beschrieben. Dabei zeigt:

Fig. 1 ein ternäres Diagramm für Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) und Wasser;

Fig. 2 Schematische Darstellung des Lösungsherstellungsprozesses mit erfindungsgemäßer Konzentrationskontrolle;

Fig. 3 Schematische Darstellung der Vorrichtung zur Bestimmung des Wassergehaltes.

Das in Fig. 1 dargestellte ternäre Diagramm verdeutlicht, daß die Konzentrationen von Cellulose, N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO), einem tertiären Amin-N-oxid, und Wasser in bestimmten Bereichen liegen müssen, damit man eine Lösung erhält. Zur Herstellung einer Lösung wird zunächst ein Vorgemisch mit beispielsweise etwa 13 Gew.-% Cellulose, 59 Gew.-% NMMO, 28 Gew.-% Wasser und gegebenenfalls 0,1 bis 0,25 Gew.-% Gallussäurepropylester als Stabilisator hergestellt. In dieser Zusammensetzung liegt keine Lösung der Cellulose in dem tertiären Amin-N-oxid vor, sondern suspendierte ungelöste Cellulosefasern. Dieser Bereich ist in Fig. 1 mit dem Bezugszeichen 1 bezeichnet. Wird der Wassergehalt des Vorgemisches erniedrigt, so daß dieser in dem in Fig. 1 mit 2 bezeichnetem Bereich liegt, erhält man eine Lösung der Cellulose in dem tertiären Amin-N-oxid. Die Reduzierung des Wassergehaltes bei erhöhter Temperatur und vermindertem Druck kann beispielsweise in einem Extruder oder Dünnschichtverdampfer erfolgen. Wird der Wasserge-

halt der Lösung noch weiter reduziert, verläßt man in dem mit 3 bezeichneten Bereich das Lösegebiet 2. Lösungen mit Cellulose- und Wassergehalten des Gebiets 2 sind verspinnbar und formbar, wohingegen in den Gebieten 1 und 3 Schwierigkeiten beim Verspinnen und Formen vorliegen wegen der Gegenwart von festen Materialien (ungelöste Cellulosefasern in Gebiet 1 bzw. Kristalle in Gebiet 3), die zu Fehlern im Produkt führen, falls eine Spinnung überhaupt möglich sein sollte. Ausgehend von den gewählten Eingangskonzentration von Cellulose und NMMO ist anhand des ternären Diagramms ablesbar, wie weit der Wassergehalt zu verringern ist, um eine formbare Lösung zu erhalten. Für die Konzentrationskontrolle der Lösung ist daher der Wassergehalt die relevante Meßgröße.

Fig. 2 zeigt in schematischer Darstellung den Lösungsherstellungsprozeß mit erfindungsgemäßer Konzentrationskontrolle. Zur Herstellung des Vorgemischtes werden Cellulose, NMMO, Wasser und Gallussäurepropylester in einem Prozessor oder Mischer 4 beispielsweise bei einer Temperatur von 75°C miteinander vermischt. Das Vorgemisch wird diskontinuierlich oder kontinuierlich, beispielsweise über eine Pumpe 5, einem Extruder 6 zugeführt. In dem Extruder 6 wird das Vorgemisch auf 90 bis 125°C erwärmt und bei einem Unterdruck von 50 bis 150 mbar Wasser verdampft, wobei die Cellulose in dem NMMO gelöst wird.

Die Lösung wird vom Extruder 6 in eine Rohrleitung 7 gefördert, die ein T-Stück 8 aufweist. Der Hauptstrom der Lösung gelangt über eine Zahnradschleuse 9 zu einer nicht dargestellten Düse, beispielsweise einer Spindüse, Hohlfadenspindüse oder Schlitzdüse je nachdem ob Fasern, Hohlfasern oder Folien hergestellt werden sollen.

Über eine Zahnradschleuse 11 wird ein definierter Volumenstrom der Lösung, beispielsweise 4,5 ml/min der Vorrichtung 20, die unter Fig. 3 näher beschrieben wird, zur Bestimmung des Wassergehaltes zugeführt. Vor der Vorrichtung 20 können eine Meßkapillare 12 mit vorgeschaltetem Druckmesser 13 angeordnet sein. Die Meßkapillare 12 weist bevorzugt eine Länge von 50 mm und einen Durchmesser von 2 mm auf. Abhängig von der Art der eingesetzten Cellulose, deren Polymerisationsgrad und deren Konzentration in der Lösung, ist die Konstanz des mit dem Druckmesser 13 gemessenen Drucks ein Merkmal für eine unveränderte Lösungszusammensetzung. Bei einer Lösung aus beispielsweise 14 Gew.-% Cellulose (Polymerisationsgrad 900), 10,5 Gew.-% Wasser, 75,4 Gew.-% NMMO, 0,1 Gew.-% Gallussäurepropylester und bei einer Temperatur von 110°C und einem Volumenstrom von 4,5 ml/min sollte der Druck 33 bar betragen.

Der Teilstrom 10 gelangt zur kontinuierlichen Bestimmung des Wassergehaltes in einen Meßbehälter 21, vorzugsweise einer Durchflußküvette, die in der Vorrichtung 20 angeordnet ist. Der Teilstrom wird nach Durchfluß durch den Meßbehälter und Bestimmung des Wassergehaltes verworfen oder wird über nicht dargestellte Rohrleitungen wieder dem Hauptstrom zugeführt. Selbstverständlich kann die Bestimmung, falls gewünscht, auch diskontinuierlich durchgeführt werden.

Fig. 3 zeigt die Vorrichtung 20 zur Bestimmung des Wassergehaltes. Bei dieser Vorrichtung 20 handelt es sich um ein Transmissions-Photometer (Fa. Pier-Electronic GmbH), das über eine Strahlungsquelle 22 verfügt. Die Strahlung wird mittels einer Linse 23 und einem Spiegel 24 auf Interferenzfilter 25, 26 projiziert, die auf einem Filterrad 27 angeordnet sind. Das Filterrad 27

wird über einen Synchronmotor 28 mit einer Geschwindigkeit von beispielsweise 3000 Umdrehungen pro Minute rotiert, so daß die beiden Interferenzfilter 25, 26 abwechselnd in den Strahlengang gebracht werden. Das Interferenzfilter 25 ist dabei so ausgelegt, daß es Strahlung im infraroten Wellenlängenbereich, beispielsweise von 1450 nm durchläßt. Das Interferenzfilter 26 stellt Strahlung bei einer Vergleichswellenlänge, beispielsweise bei 1300 nm, zur Verfügung, bei der keine Absorption oder nur eine sehr geringe Absorption durch das in der Lösung vorliegende Wasser erfolgt. Der über eine Linse 29 aufgeweitete Strahl durchstrahlt den Meßbehälter 21, durch den die Lösung fließt, und wird über eine Linse 29' auf einen Lichtempfänger 30 fokussiert. Die Schichttiefe des Meßbehälters 21 beträgt vorzugsweise 1 mm.

Der Meß- und der Vergleichsstrahl werden somit in zeitlichem Wechsel durch den Meßbehälter 21 geschickt, und die den beiden Wellenlängen zugeordneten Strahlungsintensitäten werden durch den Lichtempfänger 30 in Spannungsimpulse umgeformt, die mit einem Vorverstärker 31 verstärkt werden. Ein nicht dargestellter elektronischer Schalter trennt die Meß- und Vergleichssignale voneinander und richtet sie gleich. Die beiden Spannungen entsprechen den von dem Lichtempfänger 30 aufgenommenen Strahlungsintensitäten bei der Meß- und der Vergleichswellenlänge. Ihr Verhältnis wird angezeigt und ist ein Maß für den Wassergehalt der Lösung. Dieses Wechsellichtverfahren liefert Anzeigen, die unabhängig von Einflüssen sind, die gleichmäßig auf die Meß- und Vergleichswellenlänge einwirken, wie Meßbehälterverschmutzung oder Spannungsschwankungen.

Die jeweilige Anzeige in Skalenteilen des Photometers wurde zur direkten Zuordnung zu einem in der Lösung vorliegenden Wassergehalt kalibriert. Dazu wurde in separaten Meßreihen der Wassergehalt von Lösungen, die unterschiedliche Cellulosekonzentrationen und Wassergehalte aufwiesen, mit einem C-Aquimeter (Fa. Brabender-Meßtechnik, Duisburg) bestimmt. Das Meßprinzip dieses Gerätes beruht darauf, daß Wasser und Kalziumkarbid zusammen reagieren unter Acetylenentwicklung. Diese Reaktion vollzieht sich beim C-Aquimeter in einem geschlossenen Reaktionsgefäß. Das Reaktionsgefäß wird während der Messung durch einen elektromagnetischen Vibrator in starke Vibrationen versetzt und gleichzeitig elektrisch beheizt. Durch die Gasentwicklung steigt der Druck im Reaktionsgefäß, der mit einem Präzisionsmanometer gemessen wird. Der Gasdruck ist der eingebrachten Wassermenge proportional, denn die Reaktion ist hochgradig spezifisch für Wasser und unabhängig von anderen physikalischen oder chemischen Eigenschaften der Probe.

Die jeweiligen Celluloselösungen wurden zunächst 15 Stunden bei einer Temperatur von -20°C gelagert und anschließend zerkleinert und mit einer Analysenmühle (Fa. IKA, Typ A 10) etwa 15 s gemahlen. 5 g der gemahlenen Lösung wurden mit 20 g getrocknetem Quarzsand (Körnung 0,7 bis 1,2 mm) versetzt und mit einem Stößel in einem Meßbecher homogenisiert. Der Meßbecher wurde in das Reaktionsgefäß des C-Aquimeters eingesetzt. In den entsprechenden Aufsatz des C-Aquimeters wurden 10 g Kalziumkarbid gefüllt und das Reaktionsgefäß verschlossen. Der Vibrator wurde eingeschaltet und das Reaktionsgefäß auf 130°C geheizt. Der Druckanstieg, bzw. der Feuchtigkeitsgehalt wurde in Zeitabständen von 5 Minuten abgelesen. Die Meßdauer betrug durchschnittlich 20 Minuten. Die

Messung wurde beendet, wenn der Meßwertanstieg für die Feuchtigkeit weniger als 0,1% pro 5 Minuten betrug. Der abgelesene Meßwert wurde anschließend anhand einer Korrekturtabelle in bezug auf vorliegende Raumtemperatur, Prüftemperatur und Einwaagefaktor korrigiert.

Der Wassergehalt der jeweiligen Celluloselösungen wurde ebenfalls mit der photometrischen Meßmethode gemäß der Erfindung bestimmt, und es resultierte ein linearer Zusammenhang zwischen der Anzeige in Skalenteilen des Photometers und dem mit dem C-Aquameter gemessenen Wassergehalten. Nach dieser Kalibrierung der Anzeige des Photometers ist es somit auf einfache Weise möglich, auch im Online-Betrieb des Lösungsherstellungsprozesses stets den jeweils vorliegenden Wassergehalt direkt zu bestimmen. Falls der Wassergehalt der Lösung von dem in Verbindung mit Fig. 1 beschriebenen optimalen Wassergehalt abweichen sollte, kann dies durch Anpassung des Vakuums oder der Temperatur oder der Oberflächenenerneuerungsrate in der zur Lösungsherstellung eingesetzten Apparatur korrigiert werden.

In vorteilhafter Weise läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren auch zur Konzentrationskontrolle von Lösungen von Cellulose in einem tertiären Amin-N-oxid und Wasser einsetzen, die nicht nur Gallussäurepropylester als Stabilisator sondern zusätzlich beispielsweise Titandioxid enthalten. Durch Zugabe von Titandioxid zu dem Vorgemisch in Konzentrationen von beispielsweise 0,5 bis 1% bezogen auf den Celluloseanteil ist es möglich die aus der Celluloselösung hergestellten Fasern oder Filamente, die üblicherweise über einen starken Glanz verfügen, zu matten. Auch bei Lösungen, die zusätzlich Titandioxid enthalten, läßt sich der Wassergehalt mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kontinuierlich, im Online-Betrieb bestimmen.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Kontrolle der Konzentration einer Lösung von Cellulose in einem tertiären Amin-N-oxid, Wasser und gegebenenfalls weiteren Bestandteilen, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung durch einen Meßbehälter geleitet wird und der Wassergehalt der fließenden Lösung photometrisch bestimmt wird, und die photometrisch erhaltenen Signale kontinuierlich registriert und ausgewertet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die photometrische Bestimmung in einem Durchstrahlverfahren erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestimmung des Wassergehaltes über das Absorptionsvermögen von Strahlung im infraroten Wellenlängenbereich erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß Strahlung einer Wellenlänge von 1450 nm eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Wassergehalt der Lösung über das Verhältnis von Strahlungsintensitäten bei einer Meßwellenlänge und einer Vergleichswellenlänge bestimmt wird.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestimmung des Wassergehaltes an einem Teilstrom der zuvor, in an sich bekannten Vorrichtungen hergestellten Lösung durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Strom aus einer die Lösung zu einer Düse fördernden Leitung abgezweigt wird und mit einer Pumpe zu dem Meßbehälter gefördert wird.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Meßbehälter eine Durchflußküvette eingesetzt wird.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Meßbehälter eine Meßkapillare angeordnet wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß bei einem konstanten Volumenstrom der Lösung der Druck vor der Meßkapillare bestimmt wird.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

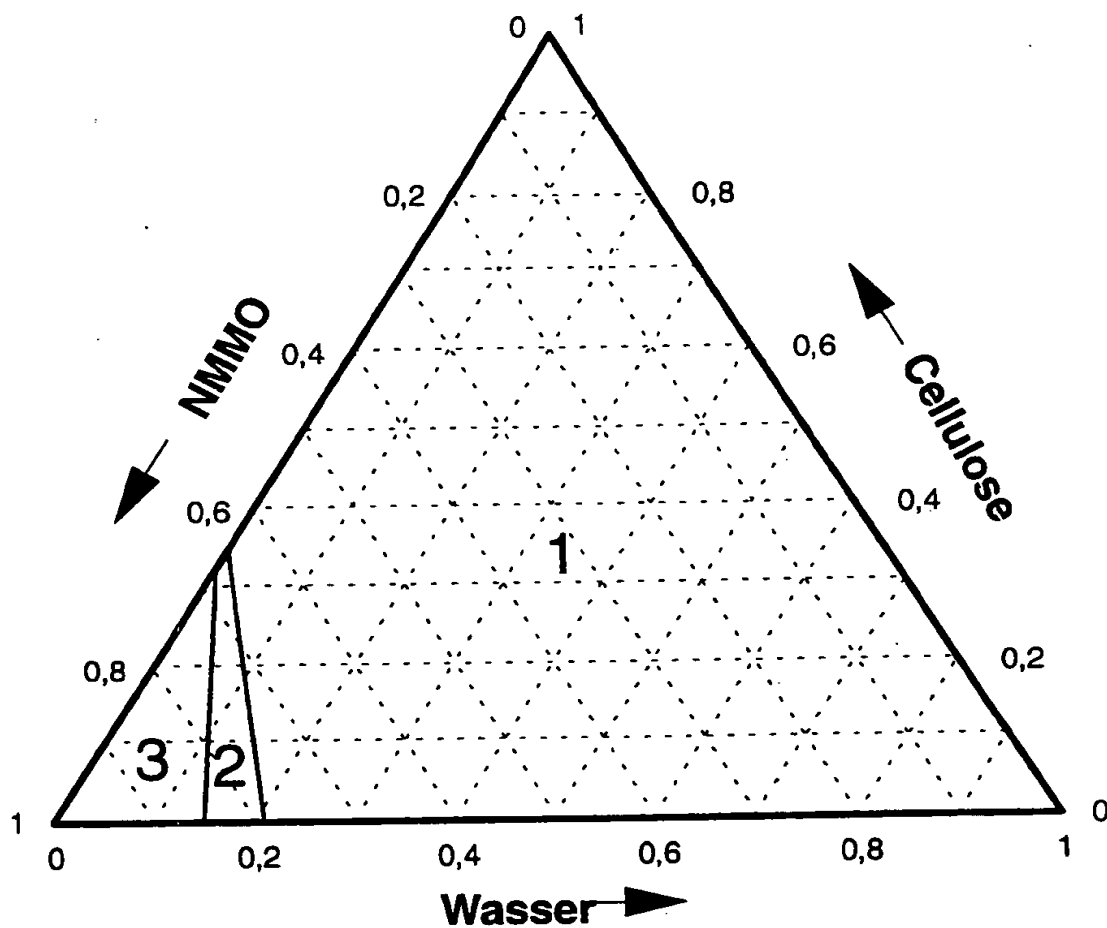
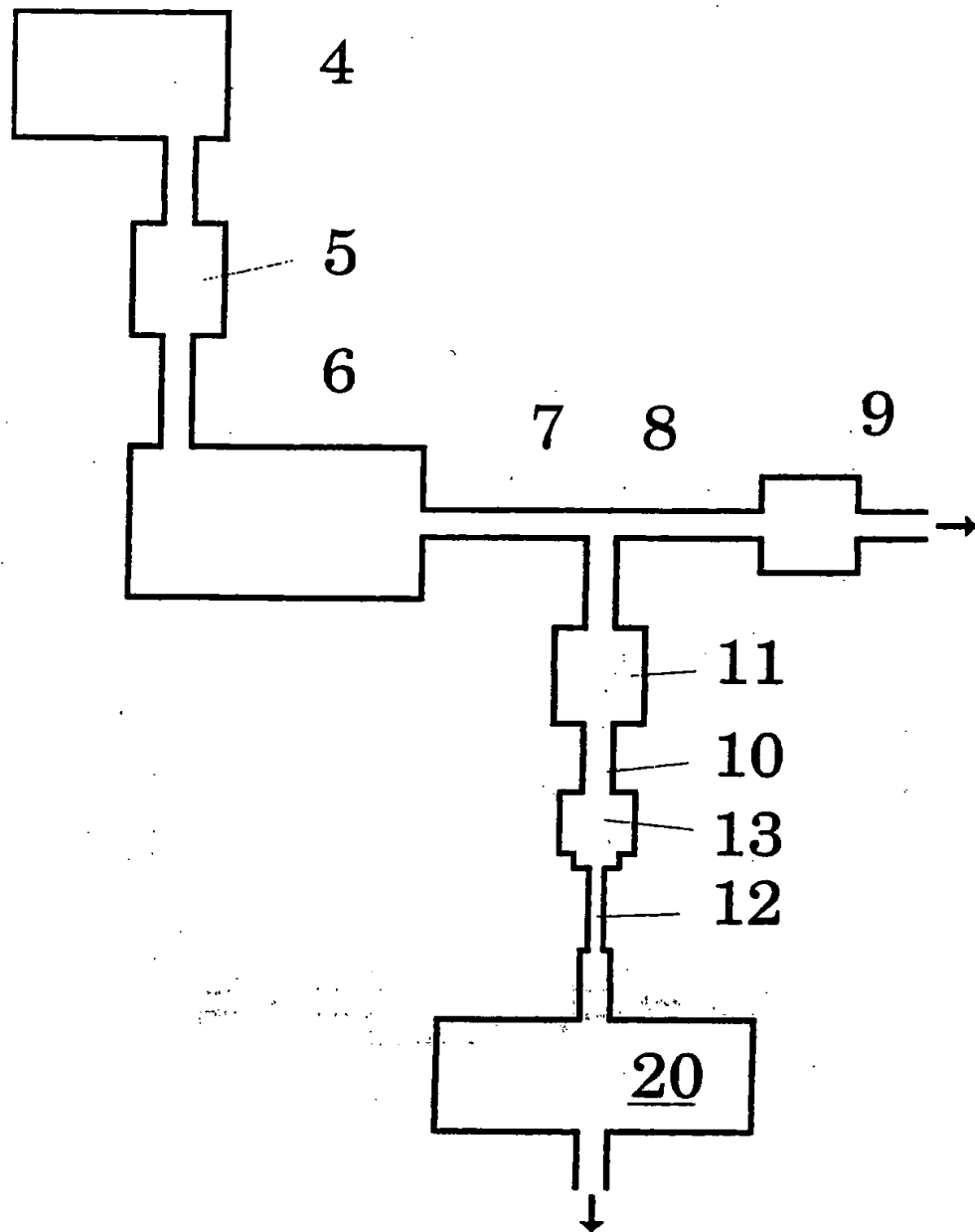
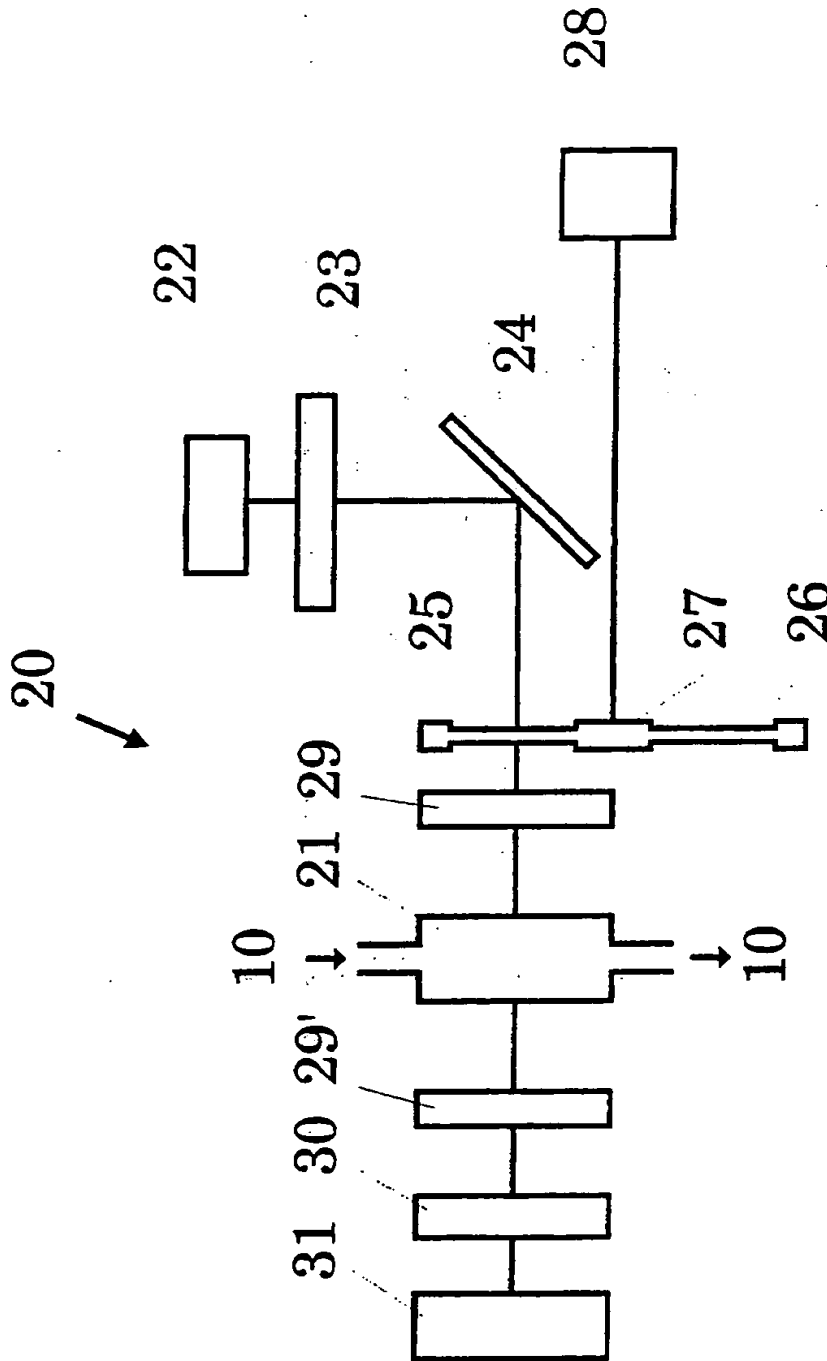


Fig. 1



*Fig. 2*



*Fig. 3*